

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADOR TERNÁRIO DE  $\text{PtRhSnO}_2$  DISPERSO EM CARBONO APLICADO  
NA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

**GUSTAVO GARCIA JUNCO**

ALEGRE, ES

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADOR TERNÁRIO DE  $\text{PtRhSnO}_2$  DISPERSO EM CARBONO APLICADO  
NA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

**GUSTAVO GARCIA JUNCO**

ALEGRE, ES

2017

**GUSTAVO GARCIA JUNCO**

**CATALISADOR TERNÁRIO DE PtRhSnO<sub>2</sub> DISPERSO EM CARBONO APLICADO  
NA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciene Paula Roberto Profeti

Co-orientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti

ALEGRE, ES

Setembro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

J95c Junco, Gustavo Garcia, 1991-  
Catalisador ternário de PtRhSnO<sub>2</sub> disperso em carbono aplicado na reação de eletro-oxidação de glicerol / Gustavo Garcia Junco. – 2017.  
56 f. : il.

Orientador: Luciene Paula Roberto Profeti.

Coorientador: Demetrius Profeti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Combustíveis. 2. Biocombustíveis. 3. Eletrocatalise. 4. Células à combustível. I. Profeti, Luciene Paula Roberto. II. Profeti, Demetrius. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

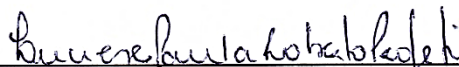
---

**CATALISADOR TERNÁRIO DE  $\text{PtRhSnO}_2$  DISPERSO EM CARBONO APLICADO  
NA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

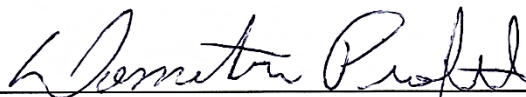
**GUSTAVO GARCIA JUNCO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

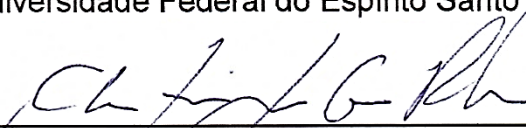
Examinado em 06 de setembro de 2017.



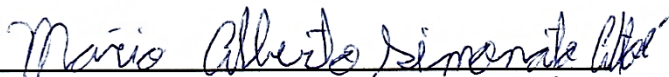
Prof.ª Dr.ª Luciene Paula Roberto Profeti,  
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Demetrius Profeti  
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro  
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Mário Alberto Simonato Altoé  
Universidade Federal do Espírito Santo

## DEDICATÓRIA

... aos meus pais, Gecimar e Eveline  
pela atenção, carinho, incentivo, enfim,  
por tudo

## **AGRADECIMENTOS**

... à minha orientadora Luciene pela excelente orientação, dedicação e paciência em todos os momentos;

... ao meu co-orientador Demetrius pela amizade e por todos os ensinamentos;

... à Gislayne pela paciência e apoio nos momentos mais difíceis;

... ao meu amigo Mauricio que me acompanhou e tornou-se um irmão para mim;

... aos meus colegas de laboratório pelos momentos de descontração;

... aos meus amigos por tornarem minha rotina mais prazerosa;

... à FAPES pelo apoio financeiro durante todo o trabalho realizado.

## RESUMO

JUNCO, Gustavo Garcia. **Catalisador ternário de PtRhSnO<sub>2</sub> disperso em carbono aplicado na reação de eletro-oxidação de glicerol**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Luciene Paula Roberto Profeti. Co-orientador: Demetrius Profeti.

Atualmente muito se discute sobre questões energéticas, e devido à grande preocupação relacionada à poluição gerada pela queima dos combustíveis fósseis e sua provável escassez, torna-se interessante desenvolver métodos capazes de fornecer energia proveniente de fontes renováveis. Diversos grupos de pesquisas buscam desenvolver células a combustíveis (FC's) que operam utilizando hidrogênio gasoso ou álcoois. Porém, até o presente momento, não foi encontrado um catalisador para célula a combustível direta a álcool (DAFC) que possua alta eficiência catalítica, resistência ao envenenamento por espécies CO<sub>ads</sub> e que apresente baixo custo. Nesse trabalho foram desenvolvidos eletrocatalisadores de PtRhSnO<sub>2</sub>/C e os resultados de caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica (VC) mostraram que esse catalisador apresenta perfil semelhante ao catalisador de platina policristalina. Esses testes ainda permitiram identificar a maior estabilidade do PtRhSnO<sub>2</sub>/C em meio alcalino. Os experimentos realizados por VC e cronoamperometria (CA) permitiram observar que os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem tratamento térmico (TT) e com TT apresentaram boa atividade catalítica para a eletro-oxidação de glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que demonstraram resultados superiores aos obtidos pelo eletrodo comercial de platina (Pt/C 30% da E-TEK). É importante ressaltar que o catalisador tratado termicamente a 500 °C apresentou os melhores resultados nos testes realizados por VC e CA. Ainda neste trabalho, observou-se que a energia de ativação do catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT diminui com o aumento da temperatura durante a eletro-oxidação de glicerol. Por meio do estudo cinético, verificou-se que o PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT possui menor energia de ativação quando comparado ao Pt/C 30% da E-TEK.

**Palavras-chave:** Combustíveis fósseis, Células a combustível, Eletrocatalisadores, Glicerol.



## ABSTRACT

JUNCO, Gustavo Garcia. **PtRhSnO<sub>2</sub> ternary catalyst dispersed in carbon applied to the electro-oxidation reaction of glycerol**. 2017. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Luciene Paula Roberto Profeti. Co-adviser: Demetrius Profeti.

Currently, there is extensive discussion about energy issues, and due to the great apprehension related to the pollution generated by the use of fossil fuels and their probable scarcity, it is interesting to develop methods capable of supplying energy from renewable sources. Several research groups aim to develop fuel cells (FC's) that operate with hydrogen or alcohols as fuel. However, a catalyst for direct alcohol fuel cell (DAFC) with high catalytic efficiency, tolerant to CO<sub>ads</sub> species poisoning and low cost was not found yet. In this work, PtRhSnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts were developed and the results of electrochemical characterization using cyclic voltammetry (VC) showed that this catalyst has a profile similar to the polycrystalline platinum catalyst. These tests also allowed to identify the greater stability of PtRhSnO<sub>2</sub>/C in alkaline medium. The experiments performed by CV and chronoamperometry (CA) showed that the PtRhSnO<sub>2</sub>/C electrodes without thermal treatment (TT) and with TT had good catalytic activity for the electrooxidation of glycerol 0.5 mol L<sup>-1</sup>, since they demonstrated superior results to those obtained by the commercial platinum electrode (Pt/C 30% of E-TEK). It is important to note that the catalyst treated at 500 °C showed the best results in the tests performed by CV and CA. Also in this work, it was observed that the activation energy of the PtRhSnO<sub>2</sub>/C catalyst without TT decreases with the increase of temperature during the electrooxidation of glycerol. By means of the kinetic study, it was verified that PtRhSnO<sub>2</sub>/C without TT has less activation energy when compared to Pt/C 30% of E-TEK.

**Keywords:** Fossil fuels, Fuel Cell, Electrocatalysts, Glycerol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Eletrodo de trabalho utilizado nos testes eletroquímicos.....	24
Figura 2 – Ambiente de trabalho: potenciostato/galvanostato ligado na célula.....	25
Figura 3 – Voltamograma cíclico do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em eletrólito suporte de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	27
Figura 4 – Teste de estabilidade do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em eletrólito suporte de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	28
Figura 5 – Voltamograma cíclico do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	29
Figura 6 – Teste de estabilidade do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	30
Figura 7 – Voltamograma cíclico do eletrodo de PtRhSnO <sub>2</sub> /C a 10 mV s <sup>-1</sup> . (---) Em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> . (—) Em NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	31
Figura 8 – Densidade de corrente do pico de oxidação ( <i>j<sub>p</sub></i> ) em função da concentração de glicerol em presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> para o eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C.....	31
Figura 9 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> , em presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> a potencial fixo de 750 mV.....	33
Figura 10 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 11 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 12 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	35
Figura 13 – Voltamograma cíclico em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> do eletrodo de PtRhSnO <sub>2</sub> /C.....	37
Figura 14 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> , em presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> a potencial fixo de 750 mV.....	38
Figura 15 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 16 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	39

Figura 17 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	40
Figura 18 – Voltamograma cíclico do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	41
Figura 19 – Voltamograma cíclico do eletrodo Pt/C 30% da E–TEK em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	42
Figura 20 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos a partir da voltametria cíclica em NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em diferentes temperaturas .....	43
Figura 21 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos por voltametria cíclica em NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em diferentes temperaturas e potencial de 600 mV .....	44
Figura 22 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> , em presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em potencial fixo de 400 mV .....	45
Figura 23 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> , em presença de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> do eletrodo Pt/C 30% da E–TEK em potencial fixo de 400 mV ....	46
Figura 24 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos por cronoamperometria em NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L <sup>-1</sup> , a potencial fixo de 400 mV durante 1800 s para diferentes temperaturas.....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	CARBONO
CA	CRONOAMPEROMETRIA
CLAE	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA
CNFS	NANOFIBRAS DE CARBONO
CO	MONÓXIDO DE CARBONO
CO <sub>ads</sub>	MONÓXIDO DE CARBONO ADSORVIDO
CO <sub>2</sub>	DIÓXIDO DE CARBONO
DAFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DIRETA A ÁLCOOL
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIO X
E	POTENCIAL
EA	ENERGIA DE ATIVAÇÃO
ERH	ELETRODO REVERSÍVEL DE HIDROGÊNIO
ES	ELETRÓLITO SUPORTE
FC'S	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
H <sub>2</sub>	HIDROGÊNIO GASOSO
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ÁCIDO SULFÚRICO
<i>i</i>	CORRENTE
IM	MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO
IP	DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO
<i>j</i>	DENSIDADE DE CORRENTE
MAF	MÉTODO DO ÁCIDO FÓRMICO
MET	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
NaBH <sub>4</sub>	BOROHIDRETO DE SÓDIO
NaOH	HIDRÓXIDO DE SÓDIO
N <sub>2</sub>	NITROGÊNIO GASOSO
Pt	PLATINA
Rh	RÓDIO
ROE	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL
Ru	RUTÊNIO

Sn	ESTANHO
SnO <sub>2</sub>	ÓXIDO DE ESTANHO
TT	TRATAMENTO TÉRMICO
VC	VOLTAMETRÍA CÍCLICA

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3	OBJETIVO GERAL .....	22
3.1.	Objetivos específicos .....	22
4	METODOLOGIA .....	23
4.1.	Preparação dos catalisadores .....	23
4.2.	Caracterização e avaliação da atividade dos catalisadores.....	24
4.3.	Efeito da temperatura durante as reações de eletro-oxidação de glicerol no eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C sem tratamento térmico.....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1.	Cálculo de área, comportamento, estabilidade e atividade catalítica do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C sem TT .....	26
5.1.1.	Cálculo da área superficial relativa aos picos de adsorção de hidrogênio .	26
5.1.2.	Comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em meio ácido.....	26
5.1.3.	Comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C em meio alcalino.....	28
5.1.4.	Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica.....	30
5.1.5.	Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria .....	32
5.2.	Efeito do tratamento térmico no eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C.....	36
5.2.1.	Cálculo da área superficial relativa aos picos de dessorção de Hidrogênio.....	36
5.2.2.	Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica.....	36
5.2.3.	Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria .....	37
5.3.	Efeito da temperatura durante as reações de eletro-oxidação do glicerol no eletrodo PtRhSnO <sub>2</sub> /C sem TT .....	40
5.3.1.	Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica.....	41
5.3.2.	Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria .....	45
6	CONCLUSÃO .....	48
7	REFERÊNCIAS .....	49

## 1 INTRODUÇÃO

A dependência de combustíveis fósseis tem crescido desde a revolução industrial, tornando o petróleo, o carvão e o gás natural a principal fonte energética, uma vez que em 2012 aproximadamente 80% da energia mundial foi proveniente desses combustíveis (IEA, 2012; ÖZKALE *et al.*, 2017). Junto à crescente produção de petróleo, houve também aumento no consumo e com isso, todo o sistema energético moldou-se para o uso desses combustíveis (BILGILI *et al.*, 2017). Entretanto, alguns fatores históricos geraram preocupações quanto à sua utilização. Tais questionamentos tiveram início com o aumento no preço do petróleo devido à crise na década de 70. Assim, a busca por novas fontes de energia intensificou-se no final do século XX, quando começaram a surgir políticas ambientais buscando reduzir a emissão de resíduos na atmosfera (BILGILI *et al.*, 2017; DEMIBRAS, 2009).

Diante da perspectiva duvidosa sobre o futuro do petróleo, juntamente com o alto custo econômico e ambiental, surge a necessidade de buscar novos caminhos para a obtenção de energia, buscando adquirir maior segurança energética. Estudos realizados por ambientalistas reforçam esse interesse, visto que a queima de combustíveis fósseis gera grandes emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o qual é o principal responsável pelo aquecimento global (BILGILI *et al.*, 2017). O crescimento na busca por fontes de energias renováveis enfrenta grandes desafios, no entanto, as recentes evoluções nas pesquisas tornam essa ideia promissora.

Nesse cenário, torna-se crescente a busca por fontes de energia renovável através da biomassa (BILGILI *et al.*, 2017). A escolha pela biomassa é fundamentada pelas diversas culturas oleaginosas, pois apresentam valiosas características para produção de energia. Dessa forma, ao incluir o uso de biocombustíveis em sua matriz energética, surgem outras vantagens econômicas e sociais, tais como redução de gastos com importação e transporte de petróleo, geração de novos empregos e melhor proporção entre gastos e produção (ATABANI *et al.*, 2012; GAURAV *et al.*, 2017).

A crescente inserção de biocombustíveis no setor de transporte traz como alternativa promissora o uso do bioetanol e do biodiesel. Nesse seguimento, o bioetanol é o mais utilizado, e 60% de sua produção é oriunda da cana-de-açúcar. Por sua vez, o biodiesel apresenta vários benefícios ambientais, dentre esses destacam-se à

ausência de emissão de enxofre e compostos aromáticos, características de combustão superiores ao diesel, possibilita o reaproveitamento de gorduras e óleos, além de contribuir na redução de 14% da emissão de CO<sub>2</sub> no setor de transporte (DEMIBRAS, 2009; MA; HANNA, 1999).

Devido à implementação do biodiesel, em 2008 a matriz energética renovável foi responsável por 13% da energia mundial. Apesar das vantagens do biodiesel, sua obtenção pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais produz o glicerol como coproduto. Assim, a produção de biodiesel gera cerca de 10% de resíduos, e sua aplicação em larga escala resultou no acúmulo de glicerol e, conseqüentemente, na queda de preço. Com o objetivo de sustentar o programa de produção de biodiesel e aproveitar o baixo custo do glicerol, uma estratégia seria sua utilização em células a combustíveis (FC's). Essa ideia auxiliaria na busca pela segurança energética, uma vez que engloba sustentabilidade econômica e ambiental (LEONETI, A.; LEONETI, V.; OLIVEIRA, 2012; PASTOR-PÉREZ; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2017).

As FC's são dispositivos que possibilitam transformar energia química em energia elétrica com alta eficiência (DE SOUZA *et al.*, 2002; LAMY *et al.*, 2002). Geralmente operam utilizando como combustível o hidrogênio gasoso (oxidado no ânodo), enquanto o oxigênio gasoso é reduzido no cátodo, gerando baixa emissão de substâncias poluentes (GIDDEY *et al.*, 2012; SCOTT; TAAMA; ARGYROPOULOS, 1999). A utilização do hidrogênio gasoso (H<sub>2</sub>) como combustível para FC's apresenta algumas desvantagens quanto à praticidade, ou seja, o armazenamento de hidrogênio é complexo e possui alto custo, por se tratar de um gás altamente inflamável e não possuir estrutura para sua distribuição (BROWN, 2001). Buscando solucionar essa complicação, existem muitos estudos que substituem o H<sub>2</sub> por moléculas orgânicas, tais como metanol, etanol e glicerol (VELU *et al.*, 2005).

Os álcoois possuem menores densidades de corrente e geram alto sobrepotencial de operação nas FC's, pois esses apresentam uma cinética lenta comparado ao H<sub>2</sub>. Por outro lado, apresentam parâmetros termodinâmicos favoráveis, visto que possuem alta energia específica, como nas oxidações completas de metanol (6,1 kWh.kg<sup>-1</sup>), etanol (8,0 kWh.kg<sup>-1</sup>) e glicerol (5,0 kWh.kg<sup>-1</sup>) (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010). Como podemos observar abaixo, essas reações liberam energia, com destaque para o glicerol, o qual gera 14 mols de elétrons por mol de combustível (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017):





Entretanto, é necessário desenvolver catalisadores adequados para que a reação de eletro-oxidação completa dos álcoois ocorra com maior eficiência (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010).

Os metais nobres possuem algumas características interessantes para a escolha de eletrocatalisadores, como alta condutividade eletrônica e resistências a processos de corrosão. A platina (Pt) apresenta boa atividade catalítica para reação de eletro-oxidação de moléculas orgânicas, porém observa-se uma perda de atividade durante a reação. Essa perda ocorre devido à adsorção de monóxido de carbono ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) na superfície do eletrodo, o qual é produzido durante a oxidação das moléculas orgânicas (IWASITA *et al.*, 1992).

Para auxiliar a oxidação de espécies indesejáveis e/ou evitar sua formação, é interessante produzir eletrocatalisadores bimetálicos, que consiste em adicionar outro metal a Pt, tais como Rutênio (Ru) (DUBAU *et al.*, 2003; GAO; HUILIANG; KORZENIEWSKI, 2004; LIZCANO-VALBUENA; PAGANIN; GONZALEZ, 2002), Estanho (Sn) (OLIVEIRA; PROFETI; OLIVI, 2005; VIGIER *et al.*, 2004), Ródio (Rh) (SOARES, *et al.*, 2016), dentre outros. Os metais associados à Pt devem produzir espécies oxigenadas, buscando promover a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  em potenciais inferiores ao da Pt, pelo mecanismo bifuncional (LIZCANO-VALBUENA; PAGANIN; GONZALEZ, 2002; WATANABE; MOTOO, 1975). Nesse mecanismo, as espécies oxigenadas formadas pelo metal adicional auxiliam na oxidação completa das moléculas orgânicas, as quais encontram-se adsorvidas sobre os sítios de Pt (WATANABE; MOTOO, 1975).

Ainda buscando melhorar a atividade catalítica, catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico (MAF) são submetidos ao tratamento térmico sob atmosfera inerte. Quando o catalisador sofre esse tratamento, acredita-se que ocorre o aumento do tamanho médio dos cristalitos, proporcionado pelo aumento da energia térmica, fazendo com que partículas menores se unam e formem partículas maiores, diminuindo sua área catalítica. Por outro lado, o tratamento térmico possibilita a formação da liga metálica entre Pt e outro metal, que também pode favorecer o efeito

eletrônico, dificultando assim a adsorção de CO (COLMATI; ANTOLINI; GONZALEZ, 2007; LIMA *et al.*, 2008; LOPES; TICIANELLI, 2007).

Assim, os maiores desafios existentes para a utilização das FC's seriam: (I) desenvolver catalisadores que possuam atividade catalítica superior à da Pt; (II) reduzir custos na produção do catalisador, ou seja, diminuir a quantidade de metais nobres e/ou adicionar metais não nobres; e (III) evitar a rápida perda de desempenho do catalisador em condições práticas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na busca por uma sustentabilidade energética, as FC's merecem destaque, pois além de possuir um mercado amplo e promissor, apresentam ótima eficiência na conversão de energia química em energia elétrica. Portanto, a partir das pesquisas realizadas com células a combustível, a eletroquímica abre novas portas para o desenvolvimento na obtenção de energia (ALCAIDE; CABOT; BRILLAS, 2006).

Alguns estudos mostram que as FC's podem operar utilizando álcoois como combustível (NACEF, AFFOUNE, 2011; ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017; WEE, 2007). Porém, durante o processo de oxidação dos álcoois, a Pt apresenta perda de atividade catalítica, pois sofre envenenamento por espécies CO adsorvidas em sua superfície. Buscando solucionar esse problema, melhorar a atividade e ainda reduzir os custos de produção, vários pesquisadores vêm desenvolvendo catalisadores bi ou trimetálicos, ou seja, adicionando metais não nobres à Pt (CUNHA *et al.*, 2011; FANG *et al.*, 2012; SUNG; HWANG; CHUNG, 2011). Esses catalisadores (bi e/ou trimetálicos) trazem boas expectativas, uma vez que vêm apresentando menores potenciais de oxidação, maior estabilidade e melhora na atividade catalítica. Porém ainda são necessários muitos esforços na busca pelo catalisador ideal.

Dentro desse contexto, diversos autores desenvolveram catalisadores constituídos de Pt, Rh e Sn. Como podemos ver nos trabalhos seguintes, esses catalisadores apresentam melhoras significativas na reação de oxidação para diferentes álcoois.

Em seu trabalho, Lima *et al.* (2008) confeccionaram catalisadores Pt-Rh/C pela adição de Rh à Pt utilizando o método de impregnação (IM) e o método do ácido fórmico (MAF). No IM as soluções precursoras foram aquecidas a 80 °C para evaporar o solvente, e o material resultante sofreu tratamento térmico sob atmosfera de argônio a 100 °C e posteriormente sob atmosfera de H<sub>2</sub> a 500 °C para reduzir os íons metálicos. Já no MAF, as soluções precursoras foram reduzidas por um agente redutor (ácido fórmico) e o material resultante foi filtrado, lavado e seco a temperatura de 80 °C. Em análises realizadas por difração de raios-X (DRX), os autores observaram mudanças nos picos de difração, e esses resultados indicaram a formação da liga Pt-Rh. Nesses estudos, o MAF resultou em catalisadores com picos de difração mais largos e menores tamanhos de cristalitos comparados com o IM, pois esse último necessita de altas temperaturas para reduzir os íons metálicos sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

Os autores acreditam que adição do Rh favorece a quebra da ligação C-C, visto que os catalisadores Pt-Rh/C com menores tamanhos de cristalitos apresentaram melhor conversão de CO<sub>2</sub> e ainda maior densidade de corrente para reação de oxidação de etanol (ROE) quando comparado ao eletrodo Pt/C.

Ainda buscando investigar a influência do Rh, em seu trabalho, Kim *et al.* (2009), pelo método de redução química com borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), produziram catalisadores de Pt/C e Pt<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/C. Nos dados obtidos por DRX, os autores apontaram existência da liga Pt-Rh, pois observaram alargamento no pico de Pt. Além disso, não identificaram picos visíveis para fases de Rh e/ou seus óxidos. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por Lima *et al.* (2008). Em testes catalíticos para a oxidação de ciclo-hexano, o catalisador Pt<sub>4</sub>Rh<sub>1</sub>/C (menor teor de Rh) apresentou melhor desempenho, e os autores acreditam que a transferência de carga do Rh para os átomos de Pt vizinhos favoreceram a quebra da ligação C-H (KIM *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2008).

Com o mesmo propósito, Shen, Zhao e Xu (2010) também desenvolveram catalisadores em diferentes composições de Pt e Rh sobre carbono, porém utilizaram o método de micro-ondas-poliol. Esses autores obtiveram resultados de caracterização semelhantes aos de Soares *et al.* (2016), visto que observaram boa dispersão das partículas dos metais no suporte, além de sugerir a incorporação de átomos de Rh na estrutura da Pt, formando uma liga Pt-Rh. Shen, Zhao e Xu (2010) ainda testaram a atividade catalítica para ROE em meio alcalino, e o eletrodo PtRh/C apresentou melhor conversão de CO<sub>ads</sub> quando comparado ao Pt/C. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Soares *et al.* (2016) em meio ácido. Assim como Lima *et al.* (2008), ambos os autores (SHEN; ZHAO; XU, 2010; SOARES *et al.*, 2016) concluíram que a adição de Rh contribui para o melhor desempenho catalítico do PtRh/C, pois auxilia na clivagem da ligação C-C.

Recentemente, Zanata *et al.* (2016) também utilizaram o método micro-ondas-poliol, para desenvolver eletrocatalisadores PtIrO<sub>x</sub>/C potenciodinamicamente cobertos por Rh (Rh/PtIrO<sub>x</sub>/C). A cobertura de Rh na superfície das nanopartículas Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C foi realizada com aumento progressivo, e a eletro-oxidação do glicerol foi investigada por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) em meio ácido. Com a crescente cobertura de Rh, estes autores (ZANATA *et al.*, 2016) observaram pequena variação na região de dessorção de hidrogênio e um grande aumento na região de adsorção de hidrogênio. O catalisador Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C que recebeu duas coberturas de Rh

reduziu o potencial de início da oxidação em aproximadamente 150 mV, resultando em melhor oxidação do glicerol. Por outro lado, dados obtidos pelos autores mostram que grandes quantidades de Rh podem causar bloqueio dos sítios ativos da Pt, ocasionando em perda de atividade.

Alguns trabalhos relatam a adição de metais não nobres em catalisadores à base de Pt. Dentre eles, o Sn possui características interessantes quando adicionado a catalisadores de Pt. Seguindo essa proposta, Asgardi *et al.* (2015) prepararam catalisadores de Pt e Sn em suporte de Carbono Vulcan ( $Pt_1Sn_1/C$  e  $Pt_3Sn_1/C$ ) e nanofibras de carbono ( $Pt_1Sn_1/CNF$  e  $Pt_3Sn_1/CNF$ ), e assim como Lima *et al.* (2008), utilizaram o método do ácido fórmico (MAF). No intuito de avaliar a influência do suporte, a caracterização da área superficial específica e o volume de poros, observou-se que o carbono Vulcan possui valores duas vezes maior em relação aos CNFs. Segundo os autores, os catalisadores  $Pt_1Sn_1/C$  e  $Pt_3Sn_1/C$  apresentaram melhor atividade catalítica e eficiência na ROE, e tais resultados podem ser explicados pelo grande aumento de espécies oxigenadas produzidos pelos catalisadores nesse suporte. Em testes catalíticos realizados por VC, Asgardi *et al.* (2015) observaram que adição de Sn reduziu em 0,3 V o potencial inicial de oxidação em relação ao eletrodo de Pt/C. Em seus estudos, esses autores ainda analisaram a influência de diferentes temperaturas (40 e 90 °C) durante o processo de oxidação e verificaram que os catalisadores  $Pt_1Sn_1/C$  e  $Pt_3Sn_1/C$  mantiveram melhor desempenho para ROE. Com o aumento da temperatura, o catalisador  $Pt_1Sn_1/C$  apresentou resultados de densidade de potência cinco vezes superior. Diante desses resultados, buscando aumentar a atividade catalítica, Asgardi *et al.* (2015) destacaram a importância na escolha do suporte, fase metálica e maiores temperaturas.

Na busca por catalisadores mais eficientes, outra alternativa é confeccionar catalisadores trimetálicos. Nesse caso, dois metais e/ou óxidos dos metais são adicionados a Pt, buscando melhorar sua atividade e reduzir o envenenamento durante a oxidação do combustível. Com isso, Teran *et al.* (2012) preparam diferentes eletrodos de Pt, Rh, Sn (ambos com 40% em peso de metais) sobre carbono. Os testes catalíticos apontaram melhor desempenho nos catalisadores ternários em relação aos binários, visto que apresentaram menor potencial de oxidação e maiores densidades de corrente. Segundo os autores, o catalisador  $Pt_{70}Sn_{10}Rh_{20}/C$  apresentou menor potencial de início de oxidação (0,5 V) e maior densidade de corrente para eletro-oxidação dos álcoois C2 (etanol e etileno glicol), enquanto que  $Pt_{70}Sn_{20}Rh_{10}/C$

demonstrou melhor atividade catalítica para a oxidação do metanol. Os autores acreditam que o melhor desempenho desses catalisadores pode ser explicado pelo efeito eletrônico e mecanismo bifuncional, exercidos pelas pequenas adições de Rh e Sn, respectivamente.

Com o intuito de identificar a atividade catalítica e os produtos de reação, Soares *et al.* (2016) desenvolveram catalisadores bi e trimetálicos pelos métodos de Pechini e micro-ondas-poliol e obtiveram catalisadores de Pt, Rh e Sn sobre carbono em diferentes composições. Conforme imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), todos os catalisadores produzidos apresentaram partículas bem dispersas dos metais e tamanho médio de 3 nm. Segundo os autores, a presença do Rh nos catalisadores  $Pt_xRh_y/C$  é responsável pela redução no potencial inicial de oxidação de CO, pois assim como Shen, Zhao e Xu (2010), acreditam que a liga Pt-Rh formada enfraquece a interação entre o  $CO_{ads}$  e a superfície da Pt. Por sua vez, o  $SnO_2$  adicionado ao eletrodo de Pt/C não trouxe melhora na atividade para minimizar a quantidade de  $CO_{ads}$ , porém eles acreditam que devido ao mecanismo bifuncional, a presença desse óxido em catalisadores ternários ( $Pt_xRh_ySnO_2/C$ ) auxilie na redução do potencial de oxidação do  $CO_{ads}$ . Em testes realizados por VC e CA para a ROE em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), eletrodos trimetálicos  $Pt_xRh_ySnO_2/C$  apresentaram melhor atividade catalítica quando comparados aos eletrodos  $Pt_xRh_y/C$ ,  $PtSnO_2/C$  e  $Pt/C$ . Os autores afirmaram que esses resultados podem ser explicados pelo efeito sinérgico provocado pela adição do Rh e  $SnO_2$ . Esses autores identificaram os produtos da oxidação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e observaram que ambos os catalisadores formaram como principal produto o ácido acético, entretanto, os catalisadores  $Pt_{70}Rh_{30}SnO_2/C$  e  $Pt_{100}SnO_2/C$  produziram quantidades de  $CO_2$  muito superior aos demais.

Ainda nesse propósito, De Souza *et al.* (2014) prepararam catalisadores ternários de Pt-Sn-Rh/C utilizando o MAF e suas atividades para ROE em meio ácido foram comparadas com Pt-Sn/C e Pt-Rh/C. Os catalisadores ternários obtidos em diferentes concentrações, mostraram que a área ativa de Pt diminui com o aumento do teor de Rh. Catalisadores com maiores concentrações de Rh apresentaram melhores resultados. O catalisador Pt-Sn/C apresentou maior densidade de corrente, porém sua eficiência diminuiu com o aumento de Sn na liga, possivelmente devido ao efeito de diluição, visto que a adsorção de etanol necessita de pelo menos três átomos de Pt adjacentes. O catalisador Pt-Sn-Rh/C produzido pela substituição do Sn pelo Rh

apresentou resultados intermediários na ROE. Contudo, os autores acreditam que exista uma concentração máxima de Rh, a qual permitiria que o efeito positivo (clivagem da ligação C-C e oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  em potenciais inferiores) se sobreponha ao efeito negativo, gerado pela perda da adsorção do etanol em elevados teores de Rh.

Como podemos observar, a grande maioria dos trabalhos apresentados empregaram catalisadores contendo Pt, Rh e Sn para a eletro-oxidação de etanol. Entretanto, no Brasil torna-se interessante o uso do glicerol, visto que esse combustível é subutilizado e é gerado em larga escala. Com isso, neste trabalho serão utilizados catalisadores ternários desses metais dispersos sobre carbono com o intuito de aplica-los na reação de eletro-oxidação de glicerol.

### 3 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver nanocatalisadores de  $\text{PtRhSnO}_2$  sem tratamento térmico (TT) e com TT a 200 e 500 °C dispersos em carbono e aplicá-los na catálise da reação de eletro-oxidação do glicerol.

#### 3.1. Objetivos específicos

- Verificar o comportamento a estabilidade do catalisador  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  por meio de técnica eletroquímica (voltametria cíclica);
- Por meio de VC e CA, investigar a eficiência do  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  sem TT e com TT para as reações de eletro-oxidação do glicerol.
- Estudar o efeito da temperatura durante as reações de eletro-oxidação do glicerol neste catalisador e assim, obter a energia de ativação.
- Realizar testes em iguais condições com o eletrodo comercial de Platina ( $\text{Pt/C}$  30% da E-TEK) e comparar os resultados obtidos.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) durante o pós-doutoramento do Professor Demetrius Profeti, de acordo com a metodologia descrita a seguir.

Os catalisadores são constituídos por nanopartículas de PtRh depositadas na superfície de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) suportados em carbono Vulcan de alta área superficial. Assim, as partículas do catalisador foram preparadas em duas etapas. Na primeira etapa foram formadas as nanopartículas do óxido de estanho sobre pó de carbono de alta área superficial ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) com 20% em massa de Sn em relação ao carbono. Na segunda etapa, o  $\text{SnO}_2/\text{C}$  formado na primeira, serviu de substrato para dispersar as nanopartículas PtRh ( $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ ) na proporção dos metais de 7:3 de PtRh:Sn. Posteriormente, duas partes desse catalisador sofreram tratamento térmico (TT) sob atmosfera de gás inerte de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) em diferentes temperaturas (200 e 500 °C) durante 1 hora. Os catalisadores ( $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  sem TT e com TT a 200 e 500 °C) foram preparados pelo método do ácido fórmico (MAF), no qual os íons metálicos presentes na solução precursora são reduzidos, formando as partículas metálicas sobre o suporte, conforme descrito no trabalho publicado por (LIMA *et al.*, 2008).

Para preparar uma camada ultrafina do catalisador sobre carbono vítreo polido (3 milímetros de diâmetro), foi feita uma suspensão de 1 mg de catalisador em 1 mL de água. Desta suspensão, foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  sobre o eletrodo de carbono vítreo polido e esperou-se secar, obtendo no final uma camada ultrafina do catalisador. Após isto, foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de Nafion<sup>®</sup> diluída 100 vezes.



Figura 1 – Eletrodo de trabalho utilizado nos testes eletroquímicos.

#### 4.2. Caracterização e avaliação da atividade dos catalisadores

Foi utilizada a técnica de VC em eletrólito suporte (ES) com hidróxido de sódio (NaOH)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para verificar o comportamento eletroquímico e a estabilidade do catalisador. Os experimentos de caracterização foram realizados em meia-célula utilizando um recipiente de vidro, confeccionado para permitir o controle da temperatura. Foi utilizado como contra eletrodo uma placa de platina platinizada, como referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  (sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 200 e 500 °C) como eletrodo de trabalho.

A avaliação da atividade catalítica dos catalisadores também foi realizada em meia célula. Nesses experimentos, estudou-se a reação de eletro-oxidação de glicerol. As técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) foram utilizadas no estudo da reação de eletro-oxidação do glicerol e os resultados obtidos foram comparados com o eletrodo comercial de Pt/C 30% da E-TEK. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N. Todos os experimentos foram desaerados e realizados sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .



Figura 2 – Ambiente de trabalho: potenciostato/galvanostato ligado na célula.

#### 4.3. Efeito da temperatura durante as reações de eletro-oxidação de glicerol no eletrodo $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ sem tratamento térmico

Nessa etapa, foi estudada a reação de eletro-oxidação de glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por VC e CA em eletrólito suporte de  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . As reações de eletro-oxidação do combustível ocorreram em diferentes temperaturas, sendo elas 25, 30, 40 e 50 °C. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos, estes experimentos foram realizados em iguais condições para o eletrodo comercial de  $\text{Pt/C } 30\%$  da E-TEK.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Cálculo de área, comportamento, estabilidade e atividade catalítica do eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT

#### 5.1.1. Cálculo da área superficial relativa aos picos de adsorção de hidrogênio

Em uma primeira etapa foram realizadas voltametria cíclica na presença de eletrólito suporte em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e meio básico NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>) para o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C à 10 mV s<sup>-1</sup>. A partir dos dados obtidos por essas voltametrias, foram calculadas as áreas ativas do PtRhSnO<sub>2</sub>/C, uma vez que catalisadores que possuem platina em sua estrutura apresentam regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio, e a carga relativa a esses picos pode ser utilizada para determinar a área de Pt presente na superfície do eletrodo. A carga de dessorção de hidrogênio em uma superfície lisa de platina policristalina corresponde à 210 µC.cm<sup>-2</sup>. A partir dessa relação, a área de cada eletrodo foi obtida pela integração das suas respectivas regiões de dessorção de hidrogênio (JOVANOVIĆ *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2006). Todos os eletrodos de PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT apresentaram valores de áreas próximos à 13 cm<sup>2</sup>.

#### 5.1.2. Comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C em meio ácido

Buscando de investigar o comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C em meio ácido, realizou-se uma voltametria cíclica em presença de eletrólito suporte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup>. Esse perfil está mostrado na Figura 3.

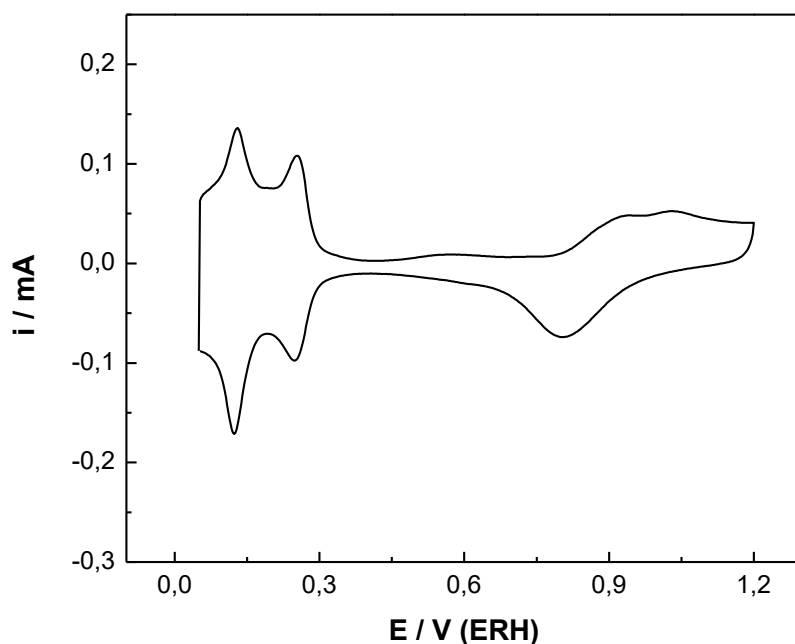


Figura 3 – Voltamograma cíclico do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 3 mostra que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresenta perfil semelhante ao eletrodo de platina policristalina em meio ácido (JOVANOVIĆ *et al.*, 2011). A varredura anódica do voltamograma cíclico na região entre os potenciais de 0,0 e 0,3 V (ERH) corresponde aos processos de dessorção de hidrogênio em Pt policristalina. Entre os potenciais de 0,3 à 0,8 V (ERH) ocorre um processo capacitivo, referente ao carregamento da dupla camada na superfície do eletrodo. Nessa mesma varredura, entre 0,8 e 1,2 V (ERH) observa-se picos correspondentes à formação dos óxidos e hidróxidos de Pt ( $\text{PtOH}$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ). Durante a varredura catódica, podemos observar um pico em aproximadamente 0,8 V (ERH), o qual corresponde à redução de todas as espécies de Pt oxidada formadas durante a varredura anódica; já entre 0,3 V e 0,1 V (ERH) ocorre a adsorção de hidrogênio.

Com finalidade de investigar a estabilidade do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em meio ácido, foram realizados 345 ciclos voltamétricos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 4.

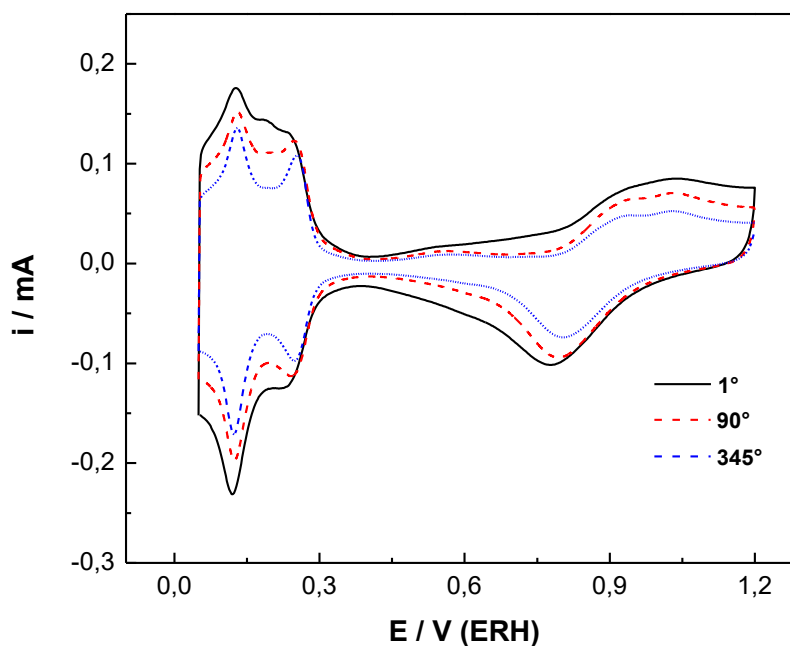


Figura 4 – Teste de estabilidade do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 4, observa-se uma redução da corrente ciclovoltagemétrica, a qual é proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa do eletrodo (BETT *et al.*, 1973; BIEGLER; RAND; WOODS, 1971; SETHURAMAN *et al.*, 2009). A área ativa do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  no 1º ciclo voltamétrico foi calculada como sendo  $15 \text{ cm}^2$  e, para o 345º ciclo voltamétrico, a área obtida foi de  $10 \text{ cm}^2$ , ou seja, uma perda de aproximadamente 33,3% de sua área ativa.

#### 5.1.3. Comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ em meio alcalino

Em uma segunda etapa, foi investigado o comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Como pode ser observado na Figura 5, o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em meio alcalino apresentou um comportamento ciclovoltagemétrico semelhante ao perfil em meio ácido descrito anteriormente. Contudo, os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio encontram-se menos definidos, e o pico correspondente à redução das espécies de platina oxidadas ocorre em potenciais de aproximadamente  $0,5 \text{ V}$  (ERH).

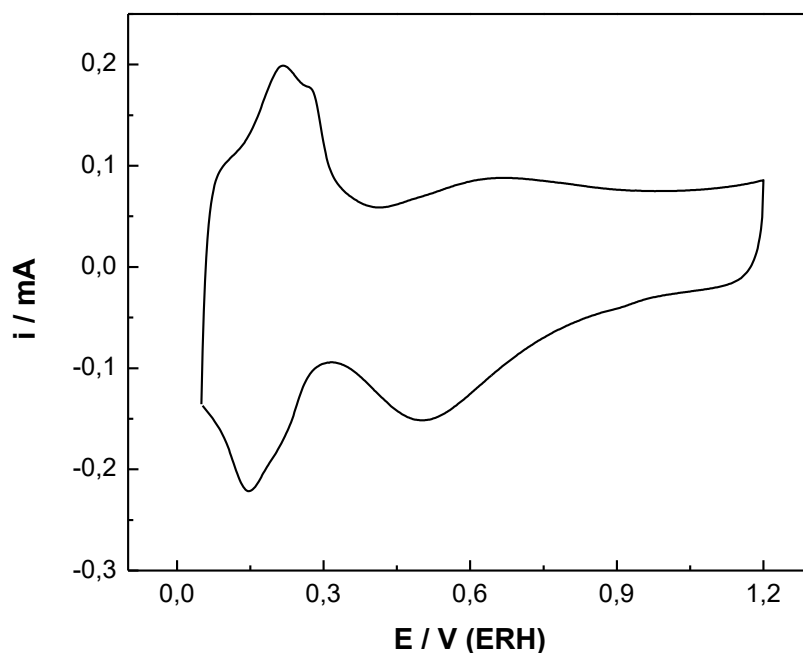


Figura 5 – Voltamograma cíclico do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com o objetivo de verificar a estabilidade do catalisador nesse meio e compará-la com aquela obtida em meio ácido, o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  foi submetido ao teste de estabilidade em meio alcalino em igual condição realizada em meio ácido. Como mostrado na Figura 6, nesse meio observou-se menor perda de área eletroquimicamente ativa, pois o eletrodo apresentou redução de apenas 14,3% quando comparada à área ativa entre o 1º e o 345º ciclo voltamétrico, evidenciando assim maior estabilidade em meio alcalino, quando comparado ao meio ácido.

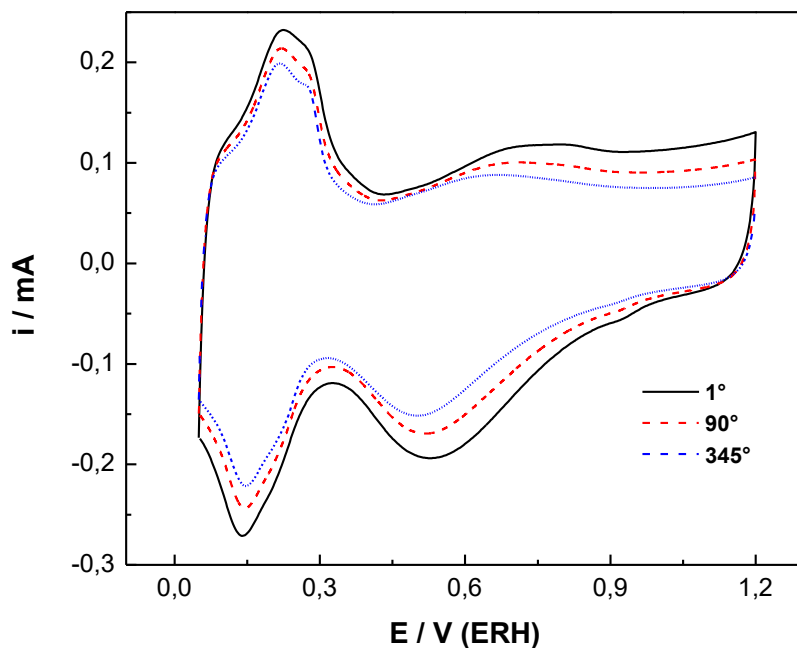


Figura 6 – Teste de estabilidade do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 5.1.4. Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica

Devido a maior estabilidade dos eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em meio alcalino, todos os experimentos de eletro-oxidação do glicerol foram realizados neste meio. Nessa etapa, foi investigada a eficiência da atividade catalítica do eletrodo de  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em presença de eletrólito suporte de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 7 nota-se que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresentou atividade catalítica para a eletro-oxidação de glicerol, pois possui um aumento significativo da densidade de corrente na presença da molécula orgânica em valores de potenciais próximos a  $0,45 \text{ V (ERH)}$ , alcançando um pico máximo de oxidação em  $0,7 \text{ V (ERH)}$ . Segundo Soares *et al.* (2016), essa alta densidade de corrente obtida pelo catalisador ternário pode ser explicada pelo efeito sinérgico provocado pela adição de Rh e  $\text{SnO}_2$ . Contudo, nesses potenciais o mesmo não pôde ser observado para o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apenas na presença de eletrólito suporte (NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).



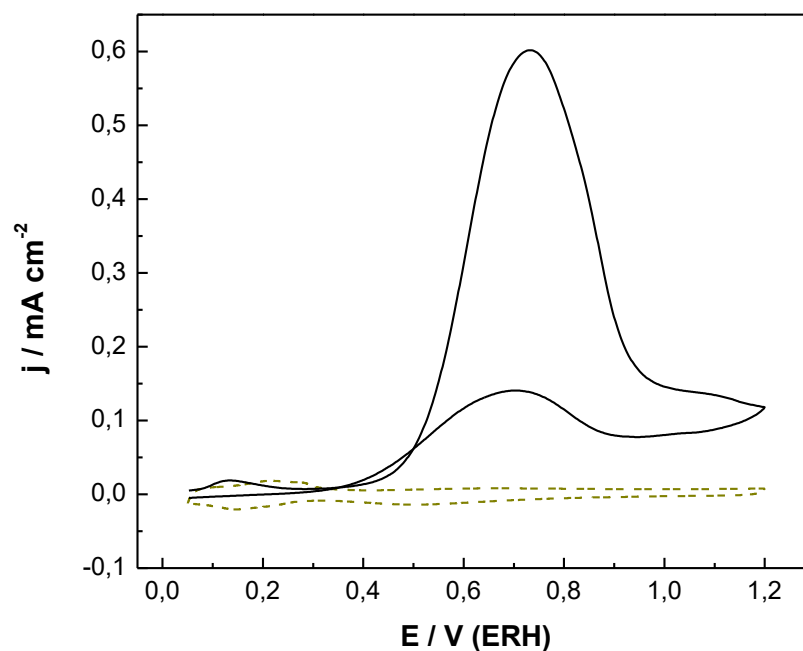


Figura 7 – Voltamograma cíclico do eletrodo de PtRhSnO<sub>2</sub>/C a 10 mV s<sup>-1</sup>. (---) Em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. (—) Em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 8, pode-se observar as densidades de correntes referentes aos picos voltamétricos da eletro-oxidação do glicerol em diferentes concentrações, sendo elas 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

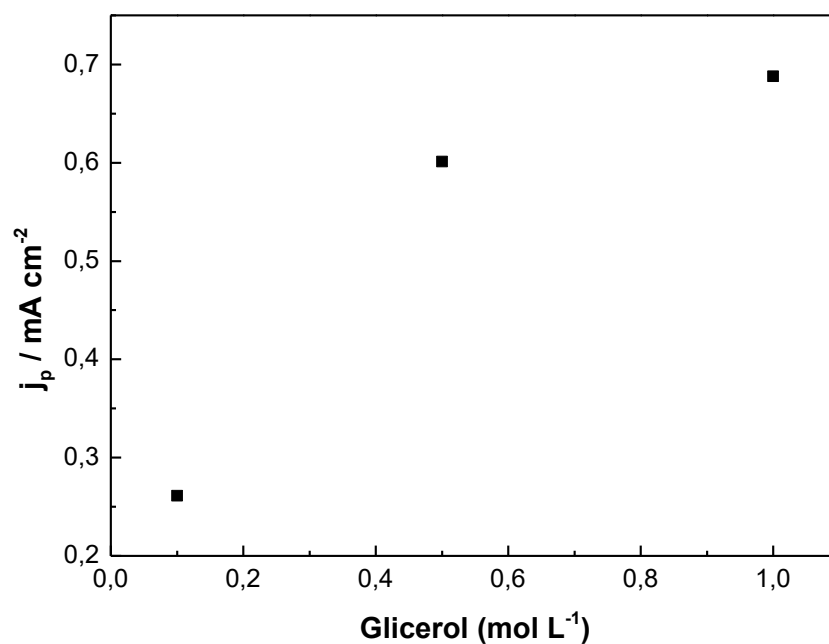


Figura 8 – Densidade de corrente do pico de oxidação (j<sub>p</sub>) em função da concentração de glicerol em presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C.

Pode ser observado que na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  o valor da corrente é pequeno quando comparado à concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao dobrar a concentração de glicerol para  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a corrente aumenta pouco, pois essa alta concentração da molécula orgânica provavelmente envolve um mecanismo que favorece a formação de espécies CO fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo, provocando seu envenenamento (CAMARA; IWASITA, 2005). Heysiattalab *et al.* (2011) também investigaram a influência da concentração da molécula orgânica em catalisadores de PtRu/C e observaram comportamento semelhante ao obtido para o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C. Esses autores acreditam que esse resultado está relacionado ao processo de difusão da espécie, como também a concentração deste na superfície do catalisador.

#### 5.1.5. Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria

Foram realizados experimentos de cronoamperometria com objetivo de avaliar a eficiência do catalisador em uma condição quase estacionária, a qual mais se aproxima da condição de operação de uma célula a combustível. Na Figura 9 estão mostrados os cronoamperogramas da oxidação do glicerol para os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C e Pt/C 30% da E-TEK, sendo a densidade de corrente normalizada pela área real de cada eletrodo. Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em um potencial fixo de 750 mV e concentração de glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

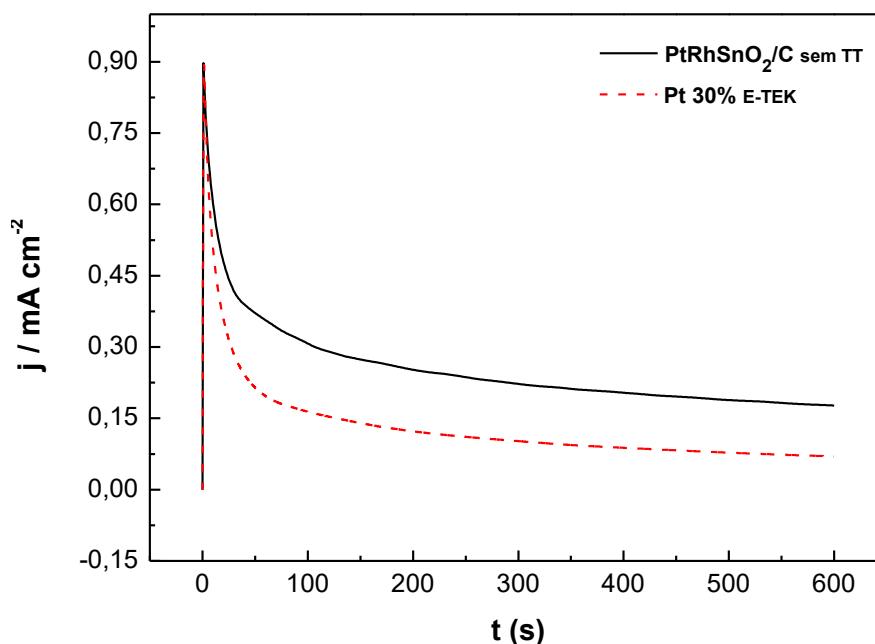


Figura 9 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em presença de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a potencial fixo de 750 mV.

Pode-se observar que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresentou maior densidade de corrente ao fim do experimento por ser menos bloqueado por espécies CO que envenenam a superfície do eletrodo, mostrando ser melhor catalisador que o eletrodo comercial de Pt nessas condições. Alguns autores mostram que os melhores resultados alcançados pelo catalisador  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  podem ser atribuídos à influência dos metais adicionados a Pt/C. Esses autores sugerem que a adição de Rh auxilie na quebra da ligação C-C, facilitando a oxidação da molécula orgânica (LI *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2008; SHEN; ZHAO; XU, 2010). Por sua vez, o  $\text{SnO}_2$  promove a formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores, e com isso evita que espécies intermediárias se adsorvam fortemente a superfície do eletrodo (ASGARDI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2013; TERAN *et al.*, 2012).

Além da cronoamperometria realizada em 750 mV, também foram realizados CA em diferentes potenciais, variando de 400 a 750 mV com intervalos de 50 mV. Entre um potencial e outro, foi realizado um pré-tratamento, no qual aplicou-se um potencial de 1,2 V durante 1 segundo para promover a limpeza da superfície do eletrodo (oxidação de espécies adsorvidas). Em seguida foi aplicado um potencial de 0,05 V por 120 segundos para que as moléculas de glicerol se adsorvam a superfície do eletrodo. Na sequência, foram fixados os potenciais de oxidação durante 600 segundos. As densidades de correntes alcançadas ao final de cada cronoamperometria (quando se atinge uma condição quase estacionária) para os eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  e Pt/C 30%

da E-TEK nos diferentes potenciais estão apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12. Esses experimentos foram realizados para diferentes concentrações de glicerol, sendo elas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

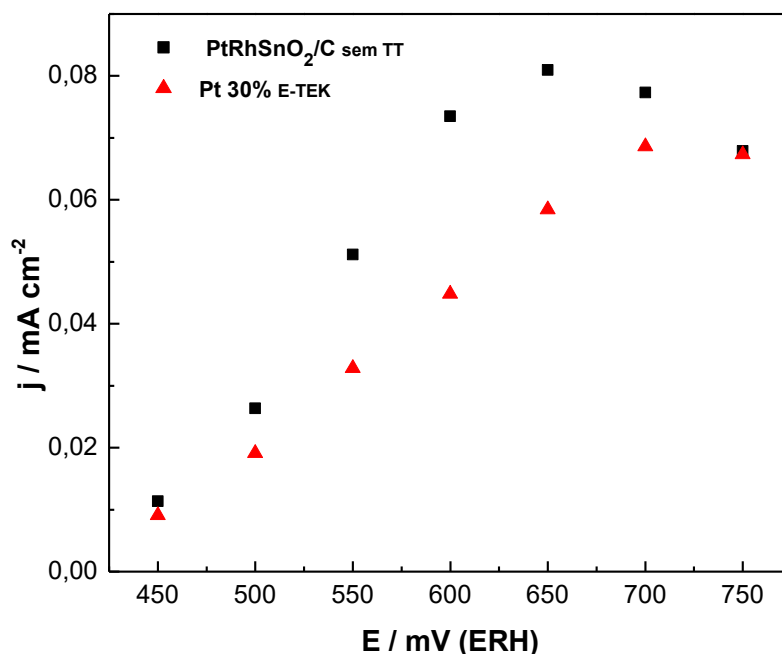


Figura 10 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

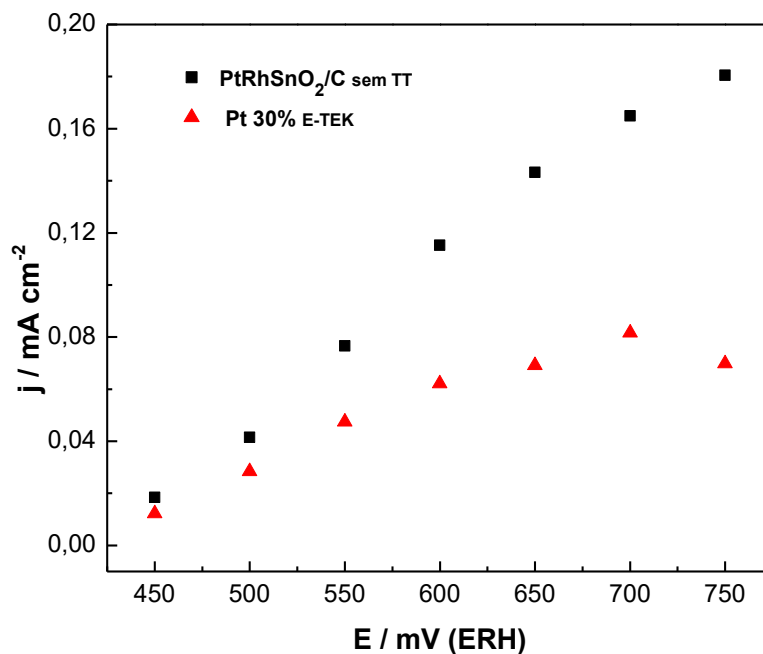


Figura 11 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

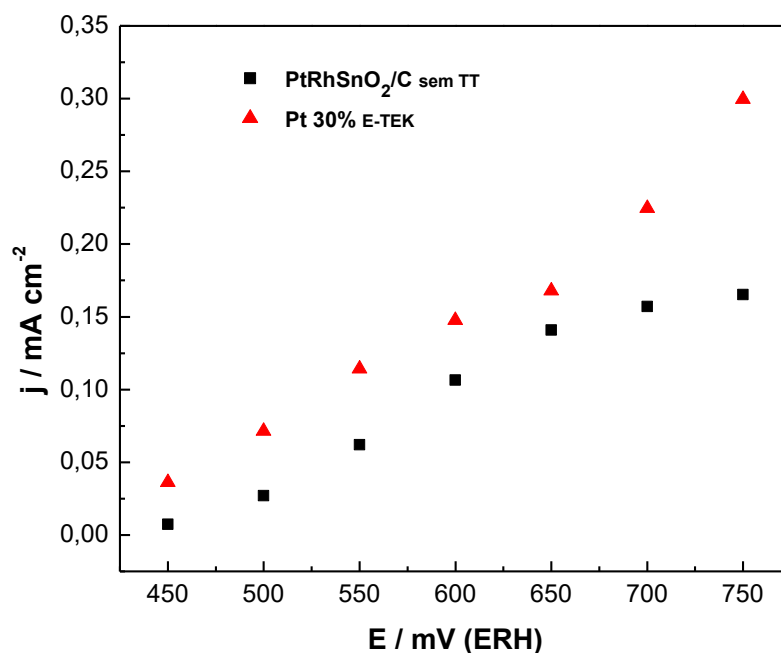


Figura 12 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Ao observar as Figuras 10 e 11 verifica-se que o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C em potenciais maiores que 450 mV apresentou atividade catalítica superior ao eletrodo Pt/C 30% da E-TEK. Acredita-se que a melhor atividade destes catalisadores em potencias superiores a 450 mV ocorre devido à formação da liga ternária, a qual provoca mudanças na distância entre os átomos de Pt, permitindo uma distribuição mais homogênea da Pt sobre o suporte de carbono. (COLMATI; ANTOLINI; GONZALEZ, 2008). Essa maior densidade de corrente observada em baixas concentrações de glicerol (0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) para o catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C em comparação com Pt/C 30% da E-TEK pode ainda ser explicada devido sua maior seletividade para a oxidação completa da molécula (DE SOUZA *et al.*, 2014; DELPEUCH *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; SILVA-JUNIOR, *et al.*, 2013). Por outro lado, na Figura 12 em concentração de glicerol 1,0 mol L<sup>-1</sup> o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C diminuiu sua atividade catalítica em comparação com o Pt/C 30% da E-TEK, pois ocorre o bloqueio dos sítios ativos em maiores concentrações da molécula orgânica (CAMARA; IWASITA, 2005).

## 5.2. Efeito do tratamento térmico no eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C

### 5.2.1. Cálculo da área superficial relativa aos picos de dessorção de Hidrogênio

Nos experimentos realizados em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C com TT a 200 °C apresentaram valores de áreas próximas a 6,3 cm<sup>2</sup> e por sua vez os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C com TT a 500 °C tiveram áreas de aproximadamente 5,7 cm<sup>2</sup>. Como dito anteriormente, os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT apresentaram áreas próximas à 13,0 cm<sup>2</sup>. Com isso, pode-se observar que ao realizar o TT, a área ativa dos catalisadores reduz significativamente. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Chaisubanam, Maniwan e Humson (2017), uma vez que esses autores observaram redução de 50 a 70% de área ativa após o tratamento térmico para diferentes catalisadores de Pt-M/C (M = Cr, Pd, Co). Atualmente, acredita-se que essa perda de área ativa esteja relacionada com uma possível aglomeração das partículas do catalisador, no qual o tamanho médio das partículas cresce exponencialmente com o aumento da temperatura e linearmente com o tempo de aquecimento (BEZERRA *et al.*, 2007; CHAISUBANAM; MANIWAN; HUMSON, 2017).

### 5.2.2. Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica

Nessa etapa, foi investigada a eficiência da atividade catalítica dos eletrodos de PtRhSnO<sub>2</sub>/C (sem TT e com TT a 200 e 500 °C) em presença de eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Pode-se observar na Figura 13 que os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C (sem TT e com TT a 200 °C) apresentaram densidade de correntes semelhantes. Por sua vez, o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C com TT a 500 °C possui densidade de corrente muito superior aos demais eletrodos. Além disso, esse catalisador apresentou menor potencial de início para a eletro-oxidação do glicerol e atingiu pico máximo de oxidação em aproximadamente 0,74 V (ERH).

A partir dos dados obtidos, pode-se observar que o catalisador tratado a 500 °C apresentou melhor atividade catalítica quando comparado ao eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C

sem TT e com TT a 200 °C. Esses resultados corroboram com aqueles observados por alguns autores, os quais também identificaram maior atividade catalítica para catalisadores tratados em temperaturas superiores a 200 °C. Esses autores afirmam que elevadas temperaturas favorecem a formação da liga entre a Pt e os metais, contribuindo para melhora da atividade catalítica (CAMARA *et al.*, 2002; LOPES; TICIANELLI, 2007; SANTIAGO; TICIANELLI, 2005; SONG *et al.*, 2012).

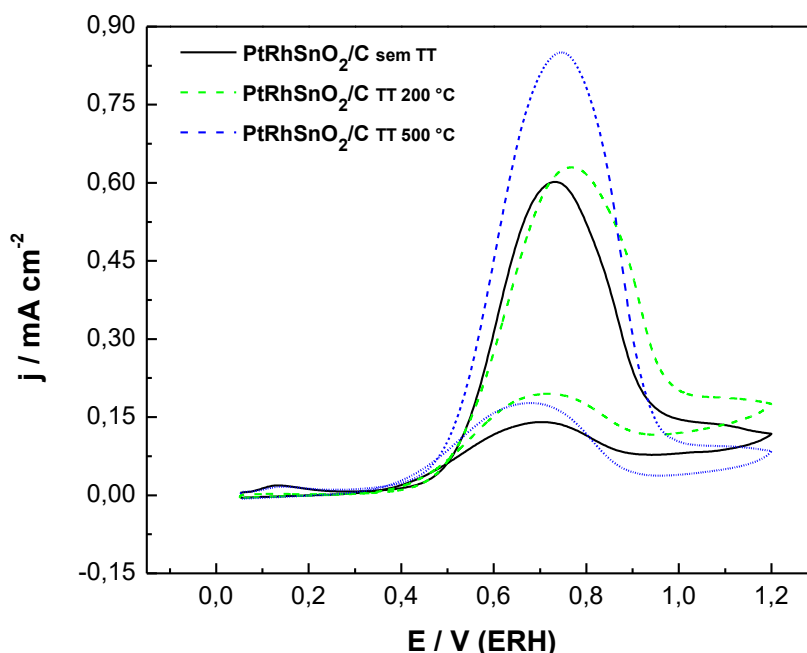


Figura 13 – Voltamograma cíclico em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup> do eletrodo de PtRhSnO<sub>2</sub>/C.

### 5.2.3. Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria

Nessa etapa, os catalisadores tratados termicamente à 200 e 500 °C foram investigados por meio de CA. Na Figura 14 estão mostrados os cronoamperogramas para a eletro-oxidação do glicerol nos eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C (com TT a 200 e 500 °C) e Pt/C 30% da E-TEK. Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em um potencial fixo de 750 mV em uma concentração de glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup> e eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

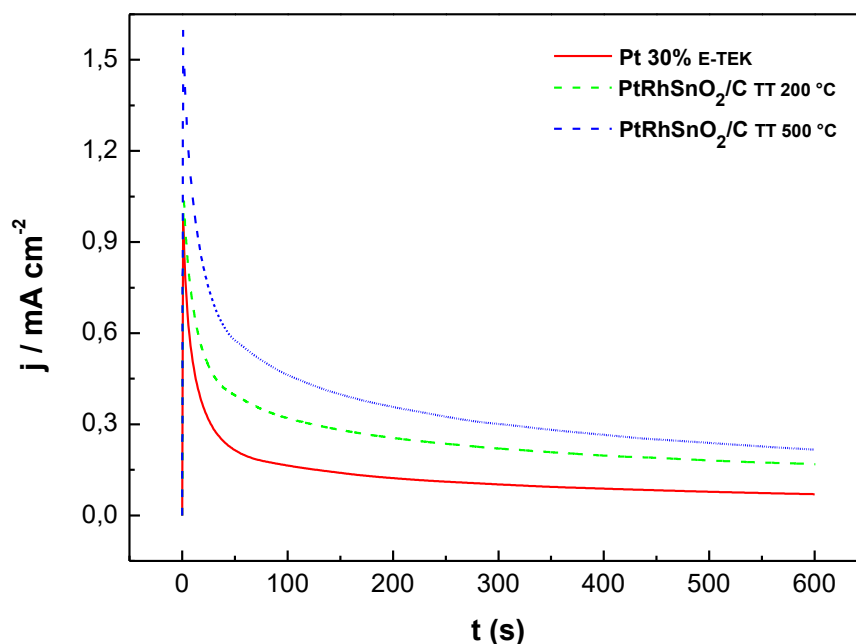


Figura 14 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> a potencial fixo de 750 mV.

A partir da Figura 14, pode-se observar que o catalisador tratado termicamente a 500 °C apresentou resultados de densidade de corrente superiores ao catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C com TT a 200 °C para a eletro-oxidação do glicerol, reforçando a hipótese de que o tratamento térmico em elevadas temperaturas favorece a formação da liga metálica, contribuindo para a oxidação do CO<sub>ads</sub> em potenciais inferiores (CAMARA *et al.*, 2002; LOPES; TICIANELLI, 2007; SANTIAGO; TICIANELLI, 2005). Pode-se ainda observar na Figura 14 que os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C tratados termicamente apresentam menor envenenamento de CO<sub>ads</sub> que o eletrodo comercial de Pt.

Além da cronoamperometria realizada em 750 mV, também foram realizados experimentos em diferentes potenciais, variando de 400 a 750 mV, com intervalos de 50 mV, nas mesmas condições das Figuras 10, 11 e 12.

As densidades de correntes alcançadas ao final de cada cronoamperometria para os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C (com TT a 200 e 500 °C) e Pt/C 30% da E-TEK nos diferentes potenciais estão apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17. Nesses experimentos as concentrações de glicerol utilizadas foram 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.



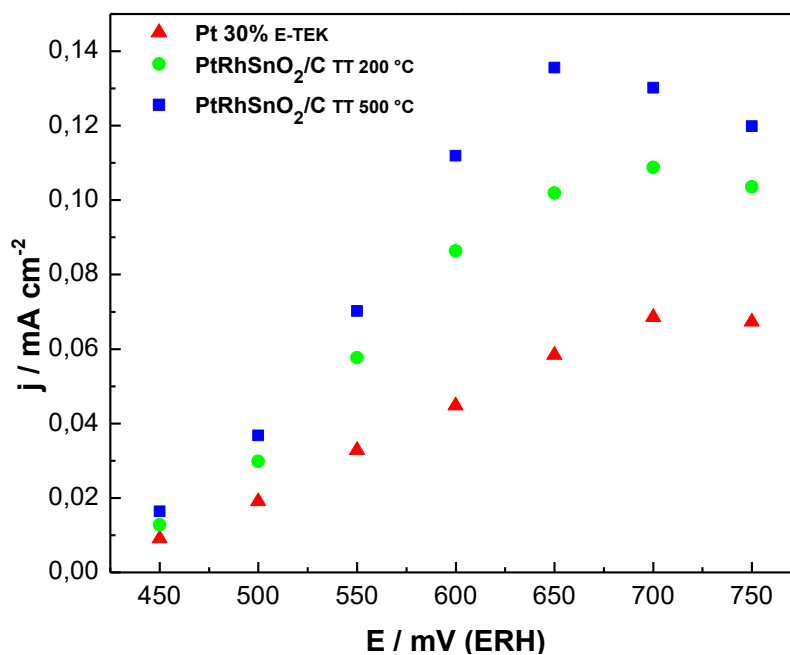


Figura 15 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

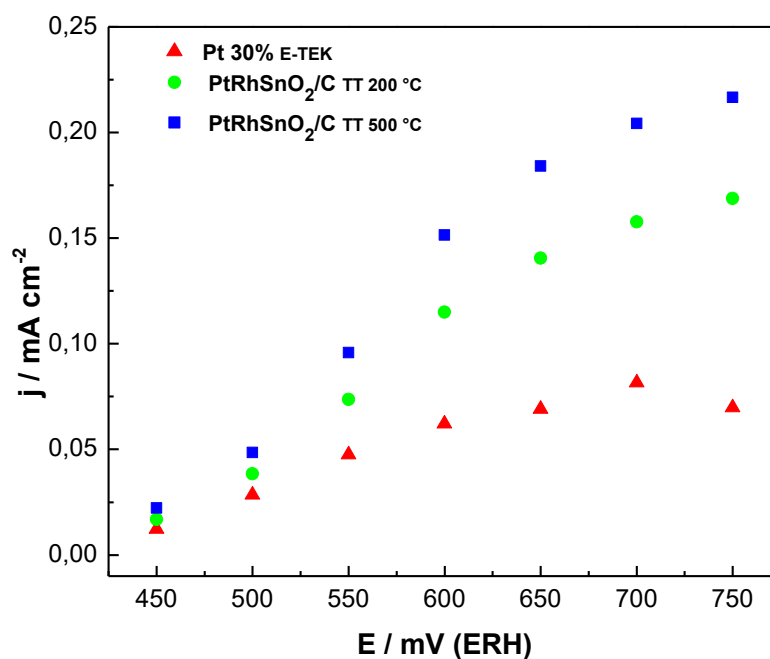


Figura 16 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

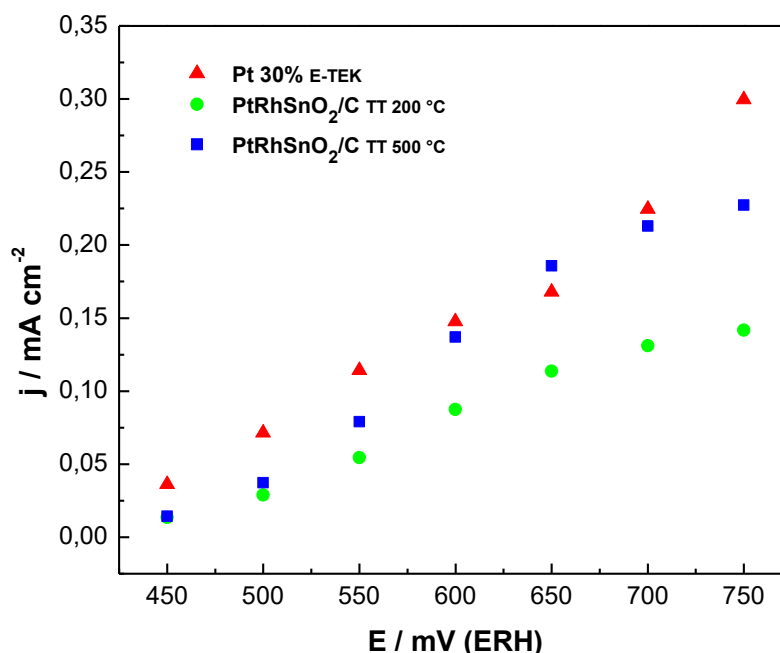


Figura 17 – Densidade de corrente obtida por cronoamperometria em diferentes potenciais na presença de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Ao observar as Figuras 15 e 16 verifica-se que os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C (com TT a 200 e 500 °C) apresentaram atividade catalítica superior ao eletrodo Pt/C 30% da E-TEK em todos os potenciais. Esses resultados já eram esperados, uma vez que além da contribuição provocada pela adição do Rh e do SnO<sub>2</sub>, ainda existe o efeito do tratamento térmico no catalisador, o qual favorece a formação da liga ternária entre os metais, acentuando sua atividade catalítica (COLMATI; ANTOLINI; GONZALEZ, 2008; DE SOUZA *et al.*, 2014; TICIANELLI, 2007). Por outro lado, na Figura 17 em concentração de glicerol 1,0 mol L<sup>-1</sup>, os eletrodos PtRhSnO<sub>2</sub>/C (com TT a 200 e 500 °C) diminuíram sua atividade catalítica, pois assim como nos dados obtidos para o PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT ocorre o bloqueio dos sítios ativos em maiores concentrações da molécula orgânica (CAMARA; IWASITA, 2005).

### 5.3. Efeito da temperatura durante as reações de eletro-oxidação do glicerol no eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C sem TT

O estudo da reação de eletro-oxidação do glicerol em diferentes temperaturas proporciona a obtenção de parâmetros cinéticos, como por exemplo, a energia de

ativação dos diferentes catalisadores, através do gráfico de Arrhenius ( $\ln j$  vs  $1/T$ ) (KOBAYASHI *et al.*, 2003).

### 5.3.1. Eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica

Nessa etapa, foi analisada a atividade catalítica do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  sem TT em eletrólito suporte de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes temperaturas, sendo elas: 25, 30, 40 e 50 °C. Esse perfil pode ser visto na Figura 18. Para comparar a eficiência catalítica do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ , foram realizadas voltametrias cíclicas com o  $\text{Pt/C}$  30% da E-TEK nas mesmas condições mencionadas anteriormente, como mostrado na Figura 19.

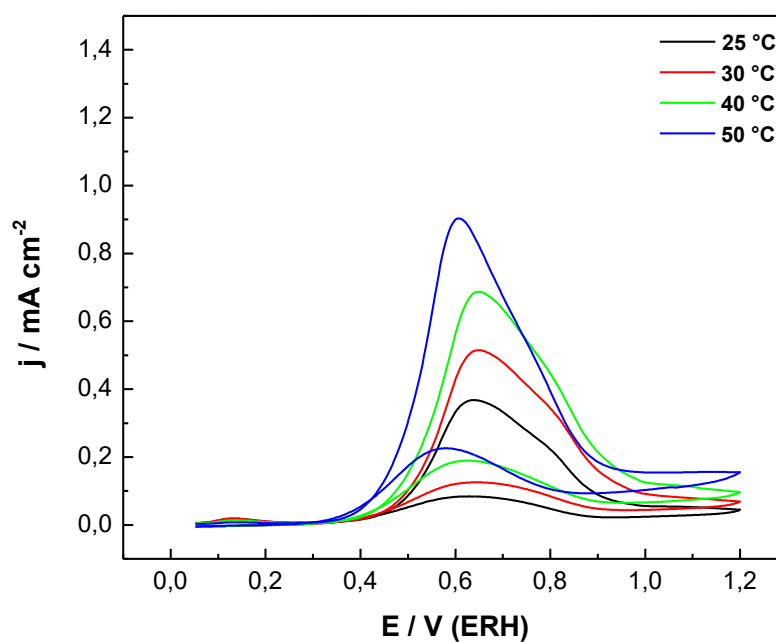


Figura 18 – Voltamograma cíclico do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em eletrólito suporte de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

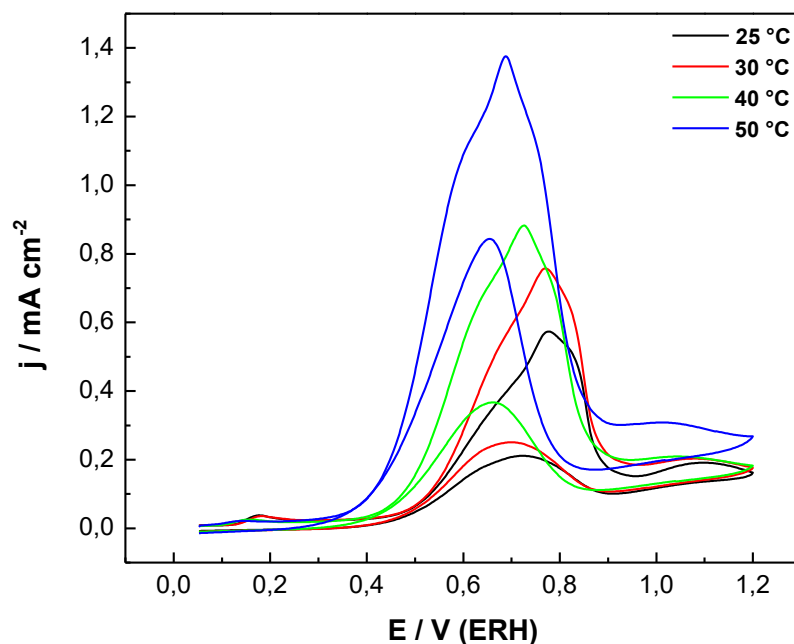


Figura 19 – Voltamograma cíclico do eletrodo Pt/C 30% da E-TEK em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup>.

Observando as Figuras 18 e 19 verifica-se que elevando a temperatura aumentamos também a velocidade de reação e conseqüentemente ocorre um aumento da densidade de corrente para ambos os catalisadores. Pode ser observado que em potenciais entre 450 e 600 mV na varredura anódica, o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C apresentou densidade de corrente superior ao eletrodo Pt/C 30% da E-TEK nas temperaturas de 25 e 30 °C. Novamente, a melhor atividade catalítica do eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C nesses potenciais (450 à 600 mV) pode ser explicada pela adição dos metais e/ou óxido dos metais, uma vez que o Rh e o SnO<sub>2</sub> quando adicionados a catalisadores contendo Pt/C podem reduzir o potencial de oxidação das moléculas orgânicas em até 0,15 e 0,3 V, respectivamente (BAKOS; SZABÓ, 2003; GUPTA; DATTA, 2006; VIGIER, *et al.*, 2004). Quando elevamos a temperatura para 40 °C os dois eletrodos apresentam densidade de corrente muito próximas. Em temperaturas mais elevadas, como 50 °C o eletrodo comercial de Pt apresenta maior densidade de corrente quando comparado ao eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C. Acredita-se que a melhora na atividade desses catalisadores em temperaturas mais elevadas (superior a 40 °C) pode ser atribuída à ativação térmica da água, facilitando a oxidação do CO<sub>ads</sub> em potenciais inferiores (KARDASH; HUANG; KORZENIEWSKI, 1999).

O gráfico de Arrhenius, para a oxidação do glicerol sobre o catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C em diferentes potenciais está mostrado na Figura 20. Os valores de corrente para os diferentes potenciais foram extraídos dos voltamogramas da Figura 16.

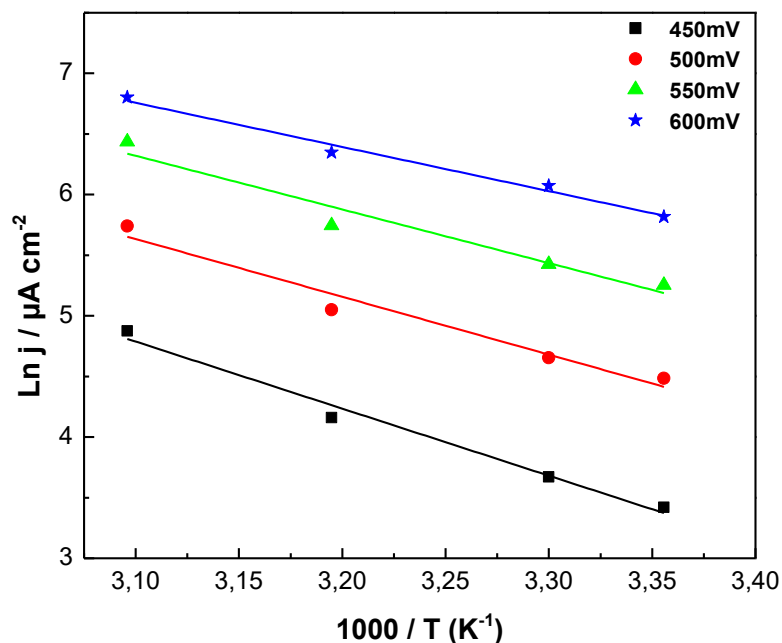


Figura 20 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos a partir da voltametria cíclica em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas.

Pode-se observar na Figura 20 uma boa relação linear. Isso mostra que o mecanismo de eletro-oxidação do glicerol permanece o mesmo em todas as temperaturas (HOLM *et al.*, 2016). A energia de ativação aparente foi calculada através do coeficiente angular dessas curvas, (coeficiente angular = - Ea/R), sendo R a constante dos gases (SCHMIDT; ROSS; MARKOVIC, 2002). Sabe-se que a energia de ativação é função do potencial, e tais energias podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação entre a energia de ativação e o potencial aplicado para o eletrodo PtRhSnO<sub>2</sub>/C.

Potencial (mV)	Energia de Ativação (kJ)
450	42
500	40
550	37
600	30

Como a energia de ativação depende do potencial aplicado, e observando-se a Tabela 1 verifica-se que quanto maior o potencial aplicado menor é a energia de ativação na região de potencial estudada.

Com objetivo de obter as densidades de corrente a 600 mV do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ , foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito suporte de  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes temperaturas, sendo elas: 25, 30, 40 e 50 °C. Seu resultado foi comparado às densidades de corrente obtidas para o eletrodo  $\text{Pt/C } 30\%$  da E-TEK, como mostrado na Figura 21.

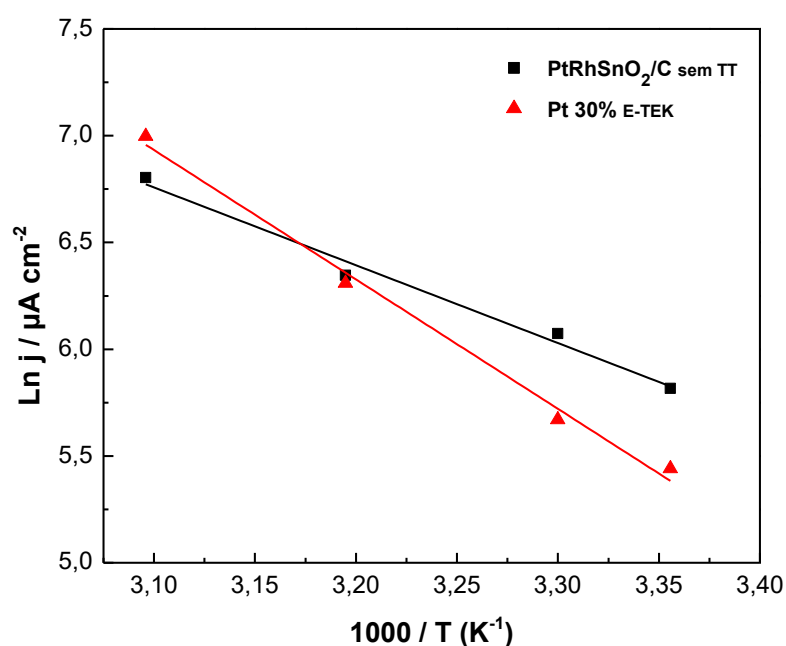


Figura 21 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos por voltametria cíclica em  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes temperaturas e potencial de 600 mV.

Pode-se observar que a inclinação da reta relacionada ao catalisador  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  é menor que a do catalisador  $\text{Pt/C } 30\%$  da E-TEK. Assim, consequentemente o catalisador  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresenta uma menor energia de ativação, mostrando uma melhor atividade catalítica para a reação de eletro-oxidação do glicerol nessa condição.

### 5.3.2. Eletro-oxidação de glicerol por cronoamperometria

A eficiência catalítica dos eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  e  $\text{Pt/C}$  30% da E-TEK também foi estudada por meio de CA em glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e na presença de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a potencial fixo de 400 mV em diferentes temperaturas, como mostrado nas Figuras 22 e 23. Durante a adição da molécula orgânica foi realizado um pré-tratamento aplicando um potencial de 0,05 V por 300 segundos, para que as moléculas de glicerol se adsorvam a superfície do eletrodo e posteriormente se oxidarem. Na sequência, foi fixado o potencial de oxidação durante 1800 segundos.

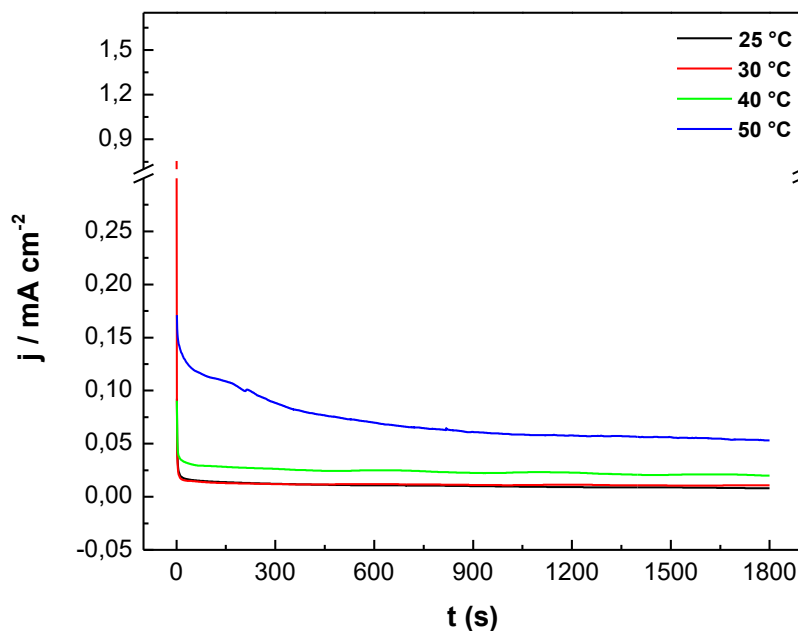


Figura 22 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em presença de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  em potencial fixo de 400 mV.

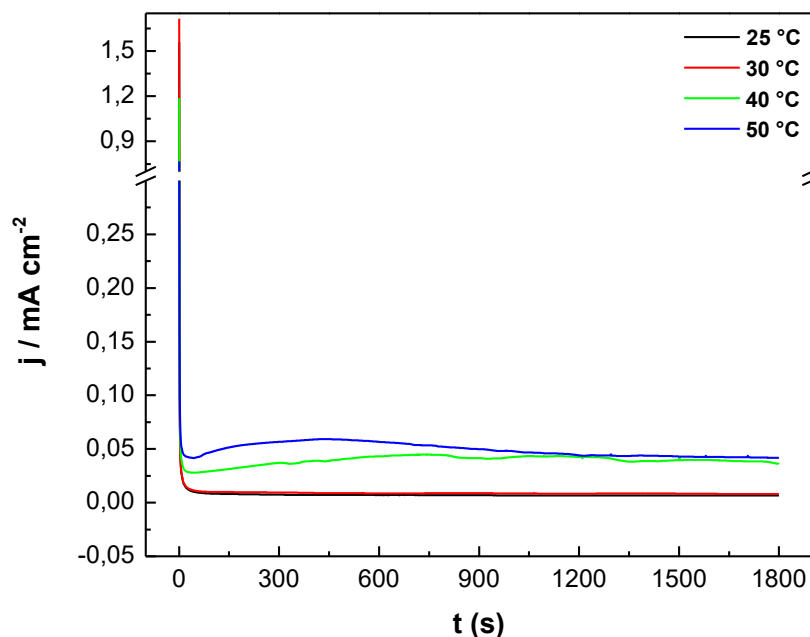


Figura 23 – Cronoamperograma da oxidação de glicerol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em presença de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  do eletrodo Pt/C 30% da E–TEK em potencial fixo de 400 mV.

Observando as Figuras 22 e 23 podemos comparar a densidade de corrente em diferentes temperaturas para cada eletrodo. O eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresentou maior densidade de corrente que o eletrodo Pt/C 30% da E–TEK ao fim da CA nas temperaturas de 25, 30 e 50 °C, uma vez que é menos bloqueado por espécies CO que envenenam sua superfície.

A partir dos dados obtidos nas cronoamperometrias das Figuras 22 e 23, foi construído um gráfico de Arrhenius (Figura 24). Essa figura permite comparar a energia de ativação dos eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  e Pt/C 30% da E–TEK em potencial fixo de 400mV a 1800 segundos.



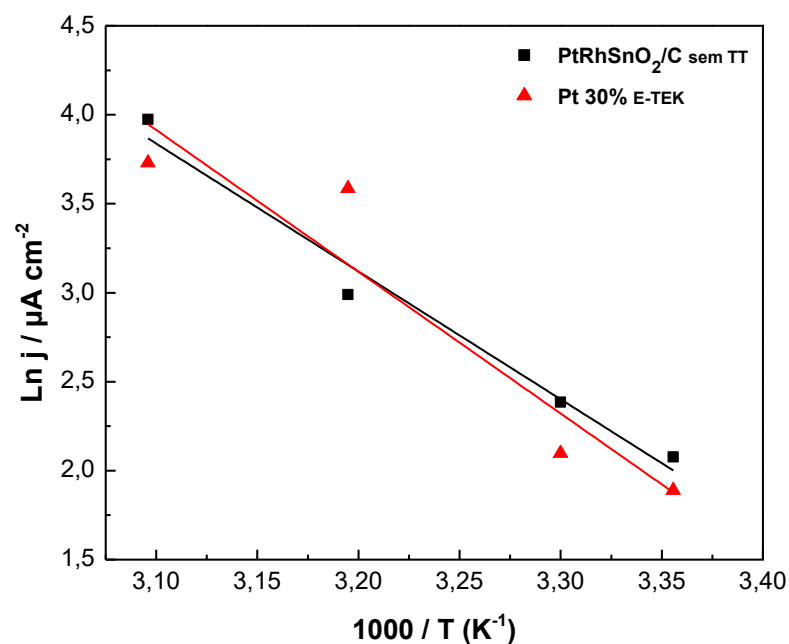


Figura 24 – Gráfico de Arrhenius. Dados obtidos por cronoamperometria em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e glicerol 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a potencial fixo de 400 mV durante 1800 s para diferentes temperaturas.

Observa-se que o perfil obtido na Figura 24 (condição quase estacionária) se assemelha ao da Figura 19 (condição potenciodinâmica). Assim, observa-se que a inclinação da reta relacionada ao catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C é menor que a do catalisador Pt/C 30% da E TEK, e consequentemente o catalisador PtRhSnO<sub>2</sub>/C apresenta menor energia de ativação, também mostrando uma melhor atividade catalítica para a reação de eletro-oxidação do glicerol nessa condição.

## 6 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos foi possível observar que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresentou perfil ciclovoltamétrico semelhante ao eletrodo de platina policristalina tanto em meio ácido quanto em meio básico. No entanto, esse catalisador apresentou melhor estabilidade em meio básico, uma vez que demonstrou menor perda de área eletroquimicamente ativa.

Em experimentos realizados por VC em meio alcalino pôde-se observar que os eletrodos tratados termicamente (200 e 500 °C) apresentaram valores médios de área menores quando comparados ao eletrodo sem TT.

Pôde-se notar que a concentração da molécula orgânica influenciou diretamente na atividade eletrocatalítica dos eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  (sem TT e com TT), visto que a corrente de pico para a concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi muito menor que para as concentrações de 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Nos testes realizados por CA em diferentes potenciais para as concentrações de 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de glicerol, pode-se observar maior atividade catalítica dos eletrodos  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  (sem TT e com TT) em relação ao eletrodo Pt/C 30% da E-TEK. Ao aumentar a concentração de glicerol para 1,0 mol L<sup>-1</sup> ocorreu uma inversão nos resultados.

Nos experimentos realizados por VC e CA pôde-se observar que a temperatura influenciou diretamente na atividade catalítica do eletrodo, visto que a densidade de corrente aumentou com o aumento da temperatura para ambos os catalisadores. Ao variar o potencial entre 450 e 600 mV, em passos de 50 mV, os cálculos de energia de ativação do eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  apresentaram uma redução de 42 para 30 kJ.

A partir dos gráficos de Arrhenius construídos pelos dados obtidos em diferentes temperaturas por VC a 600 mV e por CA a 400 mV, verificou-se que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  possui menor energia de ativação quando comparado ao eletrodo Pt/C 30% da E TEK.

Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os catalisadores  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  (sem TT e com TT a 200 e 500 °C) possuem boa atividade para a eletro-oxidação do glicerol, uma vez que a maioria dos experimentos apresentaram resultados superiores aos obtidos pelo comercial Pt/C 30% da E-TEK. Ainda, é importante ressaltar que o eletrodo  $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$  com TT a 500 °C apresentou os melhores resultados.

## 7 REFERÊNCIAS

ALCAIDE, F.; CABOT, P.-L.; BRILLAS, E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration. Barcelona: Journal of Power Sources, 2006.

ASGARDI, J.; CALDERÓN, J. C.; ALCAIDE, F.; QUEREJETA, A.; CALVILLO, L.; LÁZARO, J. GARCÍA, G.; PASTOR, E. Carbon monoxide and ethanol oxidation on PtSn supported catalysts: Effect of the nature of the carbon support and Pt:Sn composition. Santa Cruz de Tenerife: Applied Catalysis B: Environmental, 2015.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Kuala Lumpur: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012.

BAKOS, I.; SZABÓ, S. Electrochemical adsorption of rhodium on platinum. Budapest: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003.

BETT, J.; KINOSHITA, K.; ROUTSIS, K.; STONEHART, P. A comparison of gas-phase and electrochemical measurements for chemisorbed carbon monoxide and hydrogen on platinum crystallites. Connecticut: Journal of Catalysis, 1973.

BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. Vancouver: Journal of Power Sources, 2007.

BIEGLER, T.; RAND, D. A. J.; WOODS, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. Melbourne: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1971.

BILGILI, F.; KOÇAK, E.; BULUT, Ü.; KUŞKAYA, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. Kırşehir: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel cell-powered automobiles. Los Alamos: International Journal of Hydrogen Energy, 2001.

CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. São Carlos: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002.

CHASUBANAN, N.; MANIWAN, W.; HUMSOM, M. Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell. Bangkok: Energy, 2017.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. São Carlos: Applied Catalysis B: Environmental, 2007.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts. São Carlos: Journal of Alloys and Compounds, 2008.

CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. Ribeirão Preto: International Journal of Hydrogen Energy, 2011.

DE SOUZA, E. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. Manaus: Eletrochimica Acta, 2014.

DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. São Carlos: The Journal of Physical Chemistry B, 2002.

DELPEUCH, A. B.; MAILLARD, F.; CHATENET, M.; SOUDANT, P.; CREMERS, C. Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. Pfinztal: Applied Catalysis B: Environmental, 2016.

DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. Trabzon: Energy Conversion and Management, 2009.

DUBAU, L.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M.; LAMY, C. On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. Poitiers Cedex: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003.

FANG, B.; WANJALA, B. N.; YIN, J.; LOUKRAKAM, R.; LUO, J.; HU, X.; LAST, J.; ZHONG, C-J. Electrocatalytic performance of Pt-based trimetallic alloy nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells. Binghamton: International Journal of Hydrogen Energy, 2012.

GAO, L.; HUILIANG, H. L.; KORZENIEWSKI, C. The efficiency of methanol conversion to CO<sub>2</sub> on thin films of Pt and PtRu fuel cell catalysts. Lubbock: Electrochimica Acta, 2004.

GAURAV, N.; SIVASANKARI, S.; KIRAN, G. S.; NINAWA, A.; SELVIN, J. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. Allahabad: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017.

GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. Melbourne: Progress in Energy and Combustion Science, 2012.

GUPTA, S. S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrode deposits. Howrah: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006.

HEYSIATTALAB, S.; SHAKERI, M.; SAFARI, M.; KEIKHA, M. M. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). Babol: Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011.

HOLM, T.; DAHLSTROM, P. K.; BURHEIM, O. S.; SUNDE, S.; HARRINGTON, D. A.; SELAND, F. Method for studying high temperature aqueous electrochemical systems: Methanol and glycerol oxidation. Trondheim: Electrochimica Acta, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). World Energy Outlook, <<http://www.worldenergyoutlook.org/weo2012/>>; 2012 [acessado em 15.12.16].

IWASITA, T.; NART, F. C.; LOPEZ, B.; VIELSTICH, W. On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via in situ FT-ir spectroscopy. Bonn: Electrochimica Acta, 1992.

JOVANOVIC, Z.; PASTI, I.; KALIJADIS, A.; LAUSEVIC, M.; MENTUS, S.; LAUSEVIC, Z. Platinum deposition from hydrogen-ion beam irradiated solid precursor. Belgrade: Materials Letters, 2011.

KARDASH, D.; HUANG, J.; KORZENIEWSKI, C. A jacketed cell for infrared spectroelectrochemistry at constant above ambient temperatures. Texas: Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999.

KIM, H. J.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, N. H.; KIM, G. B. Effect of Rh content on carbon-supported PtRh catalysts for dehydrogenative electrooxidation of cyclohexane to benzene over polymer electrolyte membrane fuel cell. Gwangju: Applied Catalysis A: General, 2009.

KOBAYASHI, T.; OTOMO, J.; WEN, C-J.; TAKAHASHI, H. Direct alcohol fuel cell-relation between the cell performance and the adsorption of intermediate originating in the catalyst-fuel combinations. Tokyo: Journal of Power Sources, 2003.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). Poitiers: Journal of Power Sources, 2002.

LEONETI, A. B.; LEONETI, V. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. Ribeirão Preto: Renewable Energy, 2012.

LI, M.; ZHOU, W-P.; MARINKOVIC, N. S.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO<sub>2</sub>. Upton: Electrochimica Acta, 2013.

LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. São Carlos: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008.

LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. São Carlos: Electrochimica Acta, 2002.

LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamento térmicos em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. São Carlos: Química Nova, 2007.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Lincoln: Bioresource Technology, 1999.

NACEF, M.; AFFOUNE, A. M. Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. Guelma: International Journal of Hydrogen Energy, 2011.

OLIVEIRA, M.B.; PROFETI, L. P. R.; OLIVI, P. Electrooxidation of metanol on PtM<sub>y</sub>O<sub>x</sub> (M = Sn, Mo, Os or W). Ribeirão Preto: Electrochemistry Communications, 2005.

OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; TANIMOTO, S. T.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst. São Carlos: Journal of Power Sources, 2006.

ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. Selangor: International Journal of Hydrogen Energy, 2017.

ÖZKALE, C.; CELIK, C.; TURKMEN, A. C.; ÇAKMAZ, E. S. Decision analysis application intended for selection of a power plant running on renewable energy sources. Kocaeli: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017.

PASTOR-PÉREZ, L.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Multicomponent NiSnCeO<sub>2</sub>/C catalysts for the low-temperature glycerol steam reforming. Alicante: Applied Catalysis A: General, 2017.

SANTIAGO, E. I.; TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. São Carlos: International Journal of Hydrogen Energy, 2005.

SCHMIDT, T. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes: Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction. Califórnia: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002.

SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; ARGYROPOULOS, P. Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system. Newcastle Upon Tyne: Journal of Power Sources, 1999.

SETHURAMAN, V. A.; WEIDNER, J. W.; HAUG, A. T.; PEMBERTON, M.; PROSTSAILLO, L. V. Importance of catalyst stability vis-à-vis hydrogen peroxide formation rates in PEM fuel cell electrodes. Columbia: Electrochimica Acta, 2009.

SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. T. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. Hong Kong: International Journal of Hydrogen Energy, 2010.

SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R. DE SOUZA, E. A.; CAMARA, G. A.; GIZ, J. M. Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO<sub>2</sub> during ethanol electrooxidation. Campo Grande: Electrochimica Acta, 2013.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. Poitiers: Applied Catalysis B: Environmental, 2010.

SOARES, L. A.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; OLIVI, P. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. Ribeirão Preto: Journal of Power Sources, 2016.

SONG, S.; HE, C.; LIU, J.; WANG, Y.; BROUZGOU, A.; TSIAKARAS, P. Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products. Guangzhou: Applied Catalysis B: Environmental, 2012.

SUNG, Y.; HWANG, J.; CHUNG, J. S.; Characterization and activity correlations of Pt bimetallic catalysts for low temperature fuel cells. Nam-Gu: International Journal of Hydrogen Energy, 2011.

TERAN, F. E.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B. Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. Vitória: Thin Solid Films, 2012.

VELU, S.; SUZUKI, K.; VIJAYARAJ, M.; BARMAN, S.; GOPINATH, C. S. In situ XPS investigations of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnAl}$ -mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. Nagoya: Applied Catalysis B: Environmental, 2005.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. Poitiers: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. Kōfu: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975.

WEE, J-H. A feasibility study on direct methanol fuel cells for laptop computers based on a cost comparison with lithium-ion batteries. Seoul: Journal of Power Sources, 2007.

ZANATA, C. R.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; SOLDATI, A. L.; LANDERS, R.; CAMARA, G. A.; CARVALHO, A. E.; MARTINS, C. A. Rh-decorated PtIrOx nanoparticles for glycerol electrooxidation: Searching for a stable and active catalyst. Dourados: Applied Catalysis B: Environmental, 2016.